

ANISOTROPIC FERRITE FILM AND FORMING METHOD THEREOF

Patent Number: JP3038006
Publication date: 1991-02-19
Inventor(s): IBATA AKIHIKO
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP3038006
Application Number: JP19890174485 19890705
Priority Number(s):
IPC Classification: H01F10/20; H01F41/24
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain excellent characteristics proper to the formation of various thin-film devices by forming a spinel type anisotropic ferrite film having the direction of easy magnetization in a specific direction.

CONSTITUTION: A ferrite film having the direction of easy magnetization in a specific direction is used as an anisotropic ferrite film. consequently, the anisotropic ferrite film, in which large magnetic flux is acquired in a fine magnetic field in the direction of easy magnetization and large permeability is obtained up to a high magnetic field in the direction of hard magnetization, is manufactured. That is, a solution 5 containing ferrous ions is brought into contact with a base body 3 in the magnetic field, and the ferrite film is deposited on the surface of the base body 3, thus acquiring the anisotropic ferrite film having the direction of easy magnetization in a specific direction.

Accordingly, a soft ferrite film proper to the formation of various thin-film devices and having excellent magnetic characteristics is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月19日

H 01 F 10/20
41/249057-5E
9057-5E

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑮ 発明の名称 異方性フェライト膜およびその形成方法

⑯ 特 願 平1-174485

⑰ 出 願 平1(1989)7月5日

⑱ 発 明 者 井 端 昭 彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

⑳ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

異方性フェライト膜およびその形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 特定の一方向に磁化容易方向を有するスピネル型の異方性フェライト膜。

(2) 少なくとも第1鉄イオンを含んだ溶液を磁場中で基体に接触させ、基体表面にフェライト膜を堆積させることを特徴とする異方性フェライト膜の形成方法。

(3) 溶液の鉄イオン濃度が0.002 mol/l以下である請求項2記載の異方性フェライト膜の形成方法。

(4) 鉄イオンを含んだ溶液と第1鉄イオンを酸化するための酸化剤を含んだ溶液を基体に接触させる前に混合した後、基体に接触させる請求項2記載の異方性フェライト膜の形成方法。

(5) 溶液を60℃～沸点以下に加熱した後、順次溶液を基体に接触させる請求項2記載の異方性フェライト膜の形成方法。

(6) 基体表面に請求項2に記載の方法によって異方性フェライト膜を形成したフェライト基板。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、磁気記録媒体、光磁気記録媒体、磁気ヘッド、磁気光学素子、マイクロ波素子、磁歪素子、磁気音響素子などに広く応用されているスピネル型の異方性フェライト膜とその形成方法およびその方法によりフェライト膜を付加したフェライト基板に関するものである。

従来の技術

フェライト膜は、蒸着、スパッタあるいはCVDなどの方法で形成されているがその形成温度が高いため形成時に膜に異方性を付加することができなかった。一方、めっきによる方法ではめっきに用いる水溶液の沸点以下でフェライト膜を形成する。そのため、堆積するフェライトは磁性をもち、堆積時に異方性を付加することが可能である。しかし、これまでめっきによるフェライト膜の軟磁気特性が十分でなかった。

フェライトめっきとは、例えば、特開昭69-111929号公報に示されているように、固体表面に、金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液を接触させて、固体表面に FeOH^+ またはこれと他の水酸化金属イオンを吸着させ、次いで、吸着した FeOH^+ を酸化させることにより FeOH^{2+} を得、これが水溶液中の水酸化金属イオンとの間でフェライト結晶化反応を起こし、これによって固体表面にフェライト膜を形成することをいう。

従来、この技術を基にフェライト膜の均質化、反応速度の向上等を図ったもの(特開昭60-140713号公報)、固体表面に界面活性を付与して種々の固体にフェライト膜を形成しようとするもの(特開昭61-30674号公報)、あるいはフェライト膜の形成速度の向上に関するもの(特開昭61-179877号公報ないし特開昭61-222924号公報)がある。しかし、フェライト膜の磁気特性はソフト磁性材料としては不十分である。

ホール等の欠陥も多くその表面に薄膜素子を形成する場合には問題があった。

本発明は以上のような従来の欠点を除去し、優れた特性をもつ異方性フェライト膜およびその形成方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

以上の課題を解決するために本発明は、特定の一方に磁化容易方向を有するスピネル型の異方性フェライト膜としたものである。このような膜を得るには、少なくとも第1鉄イオンを含んだ溶液を磁場中で基体に接触させ、基体表面に異方性フェライト膜を堆積させることによる。

種々の基体に本フェライト膜を形成して異方性フェライト膜を有するフェライト基板にしたものである。

作用

前述した方法によって、つまり特定の一方に磁化容易方向を有するスピネル型の異方性フェライト膜にすることによって、これまで得られていなかった優れた軟磁気特性を有する膜となる。さ

各種の磁電変換素子(磁気抵抗素子あるいはホール素子など)などの基板としては、磁気に対する感度を上げるためにフェライト基板を用いている。

発明が解決しようとする課題

これまで得られているフェライト膜は軟磁気特性も不十分であり、しかも等方的なフェライト膜である。

また、形成方法に関してもこれまでフェライト膜の均質性、あるいはフェライト膜の生成速度等に種々の改善が提案されているが、得られるフェライト膜の磁気特性については前述した全ての方式とも不十分であった。つまり、スピネル型フェライトとしての十分な軟磁気特性が得られていない。そのため、各種電子部品等への応用あるいは適用等に関して大きな課題があった。

各種の磁電変換素子(磁気抵抗素子あるいはホール素子など)などの基板としてフェライト基板を用いる場合、例えば、焼結フェライト基板は多孔質であるため表面あらさが荒く、さらに、ピン

らに、種々の基体に異方性フェライト膜を付加したものは、基板として用いる場合、ソフトフェライトとしての十分な磁気特性を有しているため各種の薄膜素子の磁気に対する感度を向上させることができる。しかも、本フェライト膜は、緻密(ピンホールが少ない)で、しかも表面性が良好(通常のガラス並の表面あらさ)である。

実施例

以下、本発明の実施例について説明する。

本発明の異方性フェライト膜は、特定の一方に磁化容易方向を有するフェライト膜である。そのため、磁化容易方向では、微小磁界で大きな磁束が得られ、磁化困難方向では、高磁界まで大きな透磁率が得られる異方性フェライト膜である。これらの使い分けは、各種のデバイスに適した異方性膜を用いればよい。

本発明の異方性フェライト膜の形成方法の基本的な部分は、公知の方法と大部分同じである。

しかし、本発明では、少なくとも第1鉄イオンを含んだ溶液を磁場中で基体に接触させ、基体表

面にフェライト膜を堆積させることによって、特定の一方向に磁化容易方向を有する異方性フェライト膜を得ることができる。この異方性フェライト膜は非常に小さい保磁力である。しかも、この異方性フェライト膜は、ピンホールが非常に少なく、通常のガラスと同等の表面あらさである。

本発明の異方性フェライト膜の形成において最低必要なことは、少なくとも第1鉄イオンを含んだ溶液を磁場中で基体に接触させることである。しかし、以下に述べるような種々の条件を加えらるとさらに様々な特徴がある。

鉄イオン濃度を 0.002 mol/l 以下にすると、得られる異方性フェライト膜の軟磁性、緻密性および表面性がさらに向上する。

鉄イオンを含んだ溶液と第1鉄イオンを酸化するための酸化剤を含んだ溶液との2液にめっき液を分割し、基体に供給する直前に混合して、基体に供給することによって、得られる異方性フェライト膜の軟磁性がさらに向上する。

めっき液を 50°C ～沸点以下に加熱した後、順

ルートで混合して1つの口から流出させる方式あるいは2本の管を1本にしてノズルから液を出す方式など適当な方式を選択すればよい。基体3を磁場中下にするために磁石7を基体3のそばにセットする。これによって、フェライト膜の堆積を磁場中で行う。図の場合、磁界方向は基体3の面内の1方向にほぼ平行である。また、図に示すように基体3および回転台4等のフェライトめっき反応を行う部分はケース8によって仕切り、非酸化性(例えば窒素)ガスをケース8内に送ることによって、非酸化性雰囲気にする。タンク5には少なくとも第1鉄イオンを含んだ水溶液(反応液)を入れて、タンク6には、例えば酸化剤として亜硝酸ナトリウム NaNO_2 を用い、さらに緩衝剤あるいは錯化剤として酢酸アンモニウム $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ をいれた水溶液(酸化液)を入れ、ポンプ等で液を装置内に混合部1およびノズル2を通して供給する。反応液にさらにNiイオンおよびZnイオンが含まれると得られる異方性フェライト膜はNiZn系フェライト膜であり、Mnイ

オンおよびZnイオンが含まれると得られる異方性フェライト膜はMnZn系フェライト膜である。基体3には、回転台4により回転した状態で各液が供給される。回転台4は、ヒーター等により $50\sim 100^\circ\text{C}$ に加熱する。このようにして、基体3上でフェライト化反応を行わせて、基体3に異方性フェライト膜を形成する。

本発明の異方性フェライト膜の形成方法のいくつかの例を図を用いて説明する。

例えば、一例の装置の概略図を第1図に示す。3は異方性フェライト膜を形成しようとする基体である。4は基体3を取り付けて、回転することができる回転台である。2はめっき液を基体3に供給するためのノズルである。適当なノズル2を選択することによって、液を滴下あるいは噴霧状態で供給することができる。めっき反応前の無駄な反応を極力おさえ、得られる異方性フェライト膜の特性のバラツキを小さくし、コントロールしやすくするためにめっきに必要な液はいくつかに分割して準備する方がよい。この図では2分割した場合を示す。5および6は、各めっき液を貯蔵するタンクである。1は2分割して貯蔵しためっき液を基体3に供給する前に混合する混合部である。混合部1は、2つのノズルから液を滴下させ、

オンおよびZnイオンが含まれると得られる異方性フェライト膜はMnZn系フェライト膜である。基体3には、回転台4により回転した状態で各液が供給される。回転台4は、ヒーター等により $50\sim 100^\circ\text{C}$ に加熱する。このようにして、基体3上でフェライト化反応を行わせて、基体3に異方性フェライト膜を形成する。

第1図では、めっき液を予熱していないが、混合部1とタンク5および6の間にめっき液の予熱部を設け、液を $50\sim 100^\circ\text{C}$ に加熱した後、混合部1で混合する方法でもよい。さらに、めっきに必要な液を2つに分けた場合を示したが、3液に分ける方法でもよい。3液に分割する方法としては、例えば1つ目の液は前述した反応液で、2つ目の液は第1鉄イオンを酸化するための酸化剤だけを溶解した液(酸化液)である。3つ目の液はフェライト生成反応時のpHの調整あるいは鉄以外の他の元素をフェライト膜中に取り込みやすくするための緩衝剤あるいは錯化剤として酢酸アンモニウム $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を溶解した液(調整液)

である。この液は、必要に応じて、アンモニア水 NH_4OH あるいは水酸化ナトリウム NaOH 等のアルカリをさらに溶解して pH を調整してもよい。これらのめっき液の基体 3 への供給方法としては、調整液を連続的に供給した状態で、さらに反応液と酸化液を交互に繰り返し供給する方法あるいは反応液と調整液を供給した後、酸化液を供給することを繰り返し供給する方法などがある。

前述した例は、酸化剤を用いる方法であるが、たとえば酸化剤を用いずにケース 8 内に窒素と酸素の混合ガスあるいは空気を供給して、酸素によって酸化させてもよい。

別の方法の一例の装置の概略図を第 2 図に示す。混合部 1、基体 3 およびタンク 5、6 は第 1 図の方式と同様である。めっき反応部 9 およびウォーターバス 10 が本方法の異なる部分である。つまり、本方法では回転台 4 を使用せず、しかもめっき反応部分などを気体から隔離した状態で行うことができる。さらに、第 3 図の方法では基体 3 の一部分にフェライト膜を堆積させることができる。

の向上が図れる。

実験的に、特にフェライト膜形成に対して相性がよかったものが、酸素、窒素あるいは硫黄のいずれか 1 つ以上を含むものあるいは特に酸化物類である。

この酸化物としては、アルミナ (Al_2O_3)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、ベリリア (BeO)、ステアタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、フォルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、マグネシア (MgO)、チタニア (TiO_2)、チタニア+ジルコニア (ZrO_2)、チタニア+マグネシア等の各種セラミックス、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ などのガラスセラミックス、 CuO 、 NiO などの金属酸化物あるいはフェライト等の鉄を含んだ酸化物などがある。

各種の薄膜電変換素子（磁気抵抗素子あるいはホール素子など）などの磁気に対する感度を向上させるために、前記素子を形成するのに適した

めっき反応部 9 にはフェライト膜を形成しようとする基体 3 が組み込まれている。めっき反応部 9 では、物理的に基体 3 の表面上をめっき液が均一に流れるようにしている。混合部 1 およびめっき反応部 9 をウォーターバス 10 内にセットすることによって、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ に加熱する。このようにして、めっき反応部 9 にセットした基体 3 の表面にフェライト膜を堆積させる。

基体 3 の材質としては、特に限定はない。いくつか例をあげると、ポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレート (PET) などの各種プラスチック類、銅、ニッケル、チタン、銀、金、タングステン、モリブデン、白金、パラジウム、鉄、鉄合金などの金属類、各種の有機樹脂板、つまり紙基材エポキシ、ガラス布基材エポキシ、ガラス基材ポリエステル、ガラス布基材テフロン等の樹脂板など、各種ガラス類、セラミックスなどがある。

さらに、基体 3 の表面が、中心線平均あらさ (R_a) で $0.01 \mu\text{m}$ 以上であれば、膜の堆積速度

基板としてはそれぞれのデバイスに適した基体材料を選択すればよいが、基体の表面あらさは平滑なほど、当然その表面に形成したフェライト膜の表面も平滑になる。非磁性の各種の基体を用いても、十分なソフト特性を有するフェライト膜を付加した基板であるため、素子の磁気に対する感度が向上し、さらに NiZn 系フェライト膜を形成すれば、高抵抗であるという特徴をも加えて、導体を直接フェライト膜上に形成できる。つまり、絶縁層なしに種々のデバイスを作製することができる。

次に本発明の更に具体的な実施例について説明する。

(実施例 1)

イオン交換水（以下単に水とする。）5g に塩化第 1 鉄 0.6g、塩化ニッケル 0.6g および塩化亜鉛 30mg をそれぞれ溶解した水溶液（反応液）を作製した。さらに水 5g に亜硝酸ナトリウム 100mg および酢酸アンモニウム 4g を溶解した水溶液（酸化液）を作製した。

これらの溶液を用いて、第1図に示すような装置でフェライト膜を作製した。装置には窒素ガスを毎分1.5 lで送り非酸化性雰囲気を得、回転台をヒータにより100℃に一定にした。回転台は毎分400回転の速度で回転させた。各溶液は毎分40 mlの流量で供給した。基体はガラス基板である。

作製したフェライト膜の磁気特性を測定したところ、磁場方向に平行な方向の磁化曲線は磁化容易方向である形状であった。磁場に垂直な方向の磁化曲線は磁化困難方向のヒステリシスループを描き、特定の方向に磁化容易方向を有する異方性のフェライト膜であった。

さらに、本発明の方法で得たフェライト膜は、ピンホールが少なく、ガラス基板と同等の表面あらさであった。

比較のために、第1図の磁石7を取り除いて、前述と同じ条件でフェライトめっき膜を作製した。このフェライト膜の磁気特性を測定したところ、等方的な磁化曲線であり、しかも、前述した本発

明は、等方的であった。さらに、本発明のフェライト膜は緻密さあるいは表面あらさも優れた膜であった。

(実施例3)

実施例1と同一のめっき液を用いて、第3図に示した装置で、フェライトめっきを行った。用いた基体は主として $MgO \cdot SiO_2$ 、 MgO 、 B_2O_3 、 $Al_2O_3 - SiO_2 \cdot B_2O_3$ 、ガラスセラミックス基体、石英ガラス板、ポリイミドフィルム、ステンレス板、銅板、銅張りガラス布基材エポキシの9種類である。

比較のために、第3図の磁石を取り除いた状態で同様に各9種類の基体についてめっきを行った。

本発明の方法で得たフェライト膜と比較のために作製したフェライト膜の磁気特性を比較したところ、実施例1の結果とほぼ同様であった。

(実施例4)

実施例1と同じ反応液および酸化液をそれぞれ5 l作製し、第1図に示した装置を用いて、実施例1と同様にフェライトめっきを行った。基体は

明のフェライト膜よりソフト特性は約2割程度悪い膜であった。

(実施例2)

水5 lに塩化第1鉄0.3 g、塩化マンガン1.3 gおよび塩化亜鉛20 mgをそれぞれ溶解した反応液を作製した。さらに酸化液として、水5 lに亜硝酸ナトリウム60 mgおよび酢酸アンモニウム2 gを溶解し、さらにアンモニア水pH=9に調整した液を作製した。

これらのめっき液を用いて、第2図に示した装置で、フェライトめっきを行った。用いた基体はアルミナ基板にガラスグレーズを施した基板である。

比較のために、第2図の磁石7を取り除いて、前述と同じ条件でフェライトめっき膜を作製した。

本発明の方法で得たフェライト膜と比較のために作製したフェライト膜の磁気特性を比較したところ、両者のHcは実施例1の結果とほぼ同様であり、本発明の方法で得たフェライト膜は磁場方向に異方性化しており、比較のために作製した膜

ガラス基板を用い、2時間のめっきを行った〔本発明品〕

比較のために、焼結フェライトをラッピングして鏡面仕上げした。〔比較品〕

本発明によって得たフェライト膜をつけた基板と比較の焼結体フェライトを比較すると、ピンホール密度は比較品の1/10000以下であり、表面あらさは中心線平均粗さ(Ra)で1/10以下の値であった。つまり、本発明のフェライト基板はピンホールが非常に少なく、しかも、表面が非常に平滑であるため、鏡面仕上げなどまったく必要とせず、そのまま各種のデバイス形成に用いることができる。

発明の効果

本発明によって、前述したように特定の一方方向に磁化容易方向を有する異方性フェライト膜によって、各種の薄膜デバイス形成に適した、優れた磁気特性を有するソフトフェライト膜が提供できる。しかも、本発明の異方性フェライト膜は緻密で、平滑性にも優れている。又、この異方性フェ

ライト膜は、各種電子部品等への適用に十分な磁気特性を有する膜である。さらに、各種のデバイス形成に非常に有効なフェライト基板である。

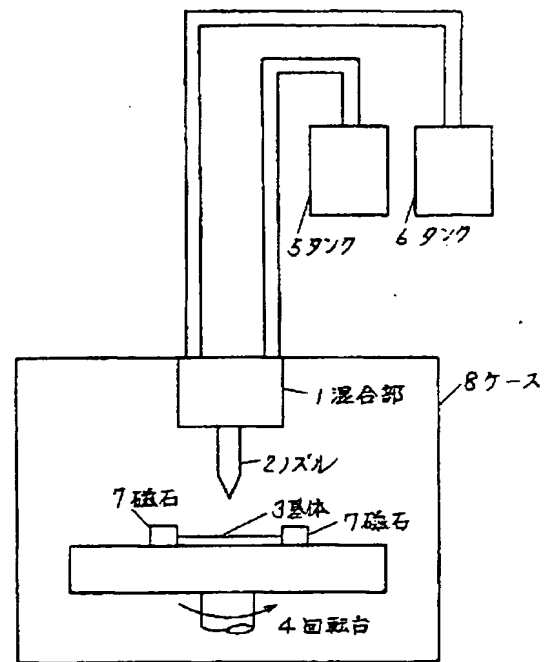
4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図および第3図は、本発明の異方性フェライト膜の形成方法の実施例に用いた装置の概略図である。

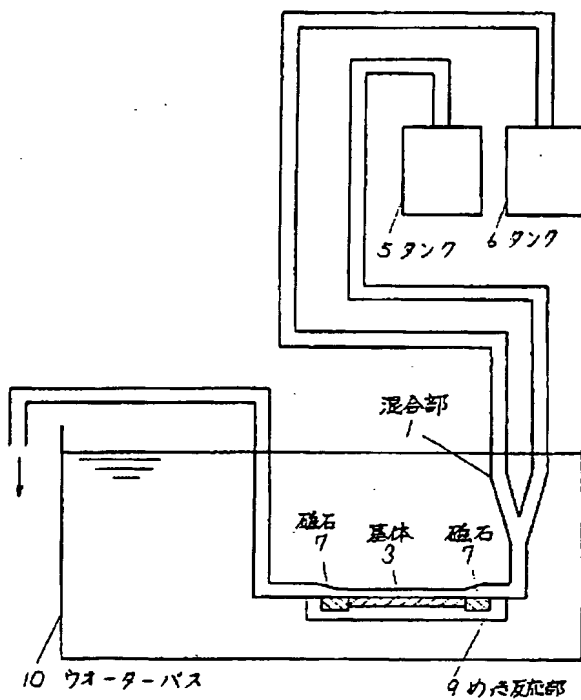
1……混合部、2……ノズル、3……基板、4……回転台、5、6……タンク、7……磁石、8……ケース、9……めっき反応部、10……ウォーターバス。

代理人の氏名 弁理士 栗 野 重 孝 ほか1名

第 1 図



第 2 図



第 3 図

